

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

PROPRIÉTÉ



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 26 NOV 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0313865 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 26 NOV. 2003 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Florence CHATELAN Centre de Recherches de Lyon B.P. 62 69192 SAINT-FONS	
Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> R 03154			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date ____/____/____			
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) FILS, FIBRES ET FILAMENTS POUR TISSAGE SANS ENCOLLAGE.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA INDUSTRIAL YARNS AG	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Gerliswilstrasse 17	
	Code postal et ville	6021	EMMENBRUCKE
Pays		SUISSE	
Nationalité		SUISSE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE 26 NOV 2003 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT 0313865 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W /260899
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		R 03154		
6 MANDATAIRE				
Nom		ESSON		
Prénom		Jean-Pierre		
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		04/09/02		
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon 85, avenue des Frères Perret		
	Code postal et ville	69190	SAINT-FONS	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		04.72.89.63.04		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		04.72.89.69.68		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>				
7 INVENTEUR (S)				
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (<i>joindre un avis de non-imposition</i>) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (<i>joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence</i>):		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes				
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) ESSON Jean-Pierre		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI S. TEYSSEIRE		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
 Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

FILS, FIBRES ET FILAMENTS POUR TISSAGE SANS ENCOLLAGE

L'invention concerne des fils, fibres et filaments tissables sans encollage, et un procédé de fabrication de ces fils, fibres et filaments. L'invention concerne plus particulièrement des fils, fibres, filaments traités par un copolymère greffé. Elle concerne également des tissus obtenus sans étape d'encollage à partir de ces fils, fibres et filaments, et un procédé de tissage sans encollage à partir de ces fils, fibres et filaments, notamment à l'aide d'un métier sec. Enfin l'invention concerne l'utilisation des fils, fibres et filaments ainsi que les tissus dans le domaine des sacs gonflables de sécurité.

Lors de l'utilisation des chaînes, principalement en tissage, il est connu que les fils frottent d'une part les uns contre les autres du fait du mouvement de montée et descente des lames, et d'autre part contre des éléments du métier tels que oeillets des lisses dans lesquels ils passent, dents du peigne, battant, dérouleur, casse chaînes, etc. Afin d'éviter que les frottements n'entraînent des défauts préjudiciables à l'opération même de tissage et à la qualité du tissu réalisé, il est réalisé sur fils un traitement préalable appelé encollage. Ce traitement bien connu par son application sur filés de fibres pour assurer la cohésion des fibres et former une gaine de protection du filé, est aussi appliqué sur les fils continus multifilamentaires artificiels et synthétiques ; l'encollage doit assurer le maintien en place et la protection des filaments généralement de titres fins donc fragiles, et entourer les fils continus d'une gaine évitant les frottements décrits précédemment et faciliter de ce fait les glissements à la fois sur les organes du métier et entre fils, en vue de réaliser des tissus sans défaut d'aspect, et en évitant au maximum les casses et éraillures. Ces produits d'encollage sont généralement éliminés après le tissage par traitement du tissu, lors de l'opération de désencollage.

Pour assurer la cohésion du fil, on réalise généralement sur celui-ci une opération de torsion. Toutefois, cette opération de torsion est de plus en plus remplacée par un procédé pneumatique d'entrelacement des filaments. Ainsi, selon la pression du fluide et le moyen d'entrelacement, on peut faire varier le nombre de points de cohésion, c'est à dire le nombre de points au niveau desquels les filaments forment un noeud, en fonction de l'aspect final désiré pour le fil et son utilisation ultérieure.

Pour faciliter le glissement des fibres et des fils, on applique couramment des huiles ou des produits d'ensimage. En ce qui concerne les fils continus artificiels et synthétiques, ces huiles ou ensimages sont appliqués sur le fil en une ou plusieurs fois lors de son procédé de production.

Afin d'économiser les coûts des opérations d'encollage et désencollage et supprimer ainsi deux opérations de manipulation des fils, on a cherché à supprimer l'opération d'encollage, qui est de plus néfaste à l'environnement. En outre, le produit

dl'encollage peut se révéler difficile à éliminer complètement, en fonction du type de produit utilisé, du type de fil, et de la texture du tissu, ce qui risque d'entraîner la présence de résidus de colle dans le tissu. La présence de ces résidus peut se révéler néfaste, en particulier dans le domaine des sacs de sécurité gonflables ; par exemple elle

5 peut diminuer les performances du produit lors de son vieillissement.

Ainsi, la présente invention propose, dans un premier objet, des fils, fibres, filaments tissables sans encollage, un copolymère greffé étant présent sur au moins une partie de la surface des fils, fibres ou filaments, le copolymère greffé comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une ou plusieurs

10 séquence(s) d'ancrage sur les solides, une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe et une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile, constitué de :

a) 1 à 80 % massique, de préférence 5 à 40 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) d'ancrage sur solides, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de

15 type : hétérocycliques, $-NH_2$, $-NH-$, $-NHR$, ou $-NR_2$, $-CONH_2$, $-CONHR$, $-CONR_2$ (où R est un radical (C_1 - C_6) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, $-COO-$, $-CO-$, $-O-$, $-SO_3H$), pouvant comporter des groupements $-COO-$, la teneur massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancrage étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %, et

b) au moins 10 % massique, de préférence 25 à 80 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements -

20 $COO-$, $-S-$, $-F$, $-Si(OR')_n(R'')_{2-n}$ (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C_1 - C_{10} , et $n = 0$ à 2), formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à $21,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de préférence inférieur à $19 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$

c) au moins 10 % massique, de préférence 15 à 70 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractères hydrophile, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée comportant des groupements $-O-$, $-OH$, $-NCO$, $-COO-$, $-COOH$, -

30 $CONH_2$, $-CONHR'''$ (où R''' est un radical (C_1 - C_3) alkyle), $-NH-$, $-S-$, $-SO_3H$, formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à $22 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de préférence supérieur à $22,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$

Dans un second objet, l'invention propose un procédé de préparation de ces fils, fibres, filaments.

35 L'invention propose, dans un troisième objet, un tissu obtenu notamment à partir de fils, fibres, filaments, ainsi qu'un procédé d'obtention de ce tissu.

Enfin l'invention propose ; dans un quatrième objet, l'utilisation de ces fils, fibres, filaments et tissus dans le domaine des sacs gonflables de sécurité.

De manière avantageuse, il existe trois manières différentes de combiner les trois types de séquence : d'ancrage, hydrophobe et hydrophile. Les copolymères greffés selon l'invention peuvent donc présenter alternativement les structures suivantes :

-chaîne principale d'ancrage+au moins 2 greffons respectivement hydrophile(s) et hydrophobe(s)

-chaîne principale hydrophobe + au moins 2 greffons respectivement hydrophile(s) et d'ancrage

-chaîne principale hydrophile + au moins 2 greffons respectivement hydrophobe(s) et d'ancrage.

Les paramètres de solubilité exprimés en $J^{1/2}/cm^{3/2}$, ont été calculés par la méthode d'incrémentation d'Hofsteyn-Van Krevelen ou mesurés expérimentalement. Les volumes molaires nécessaires lors du calcul des paramètres de solubilité sont calculés à partir des données de Feeder. Ces méthodes de calcul et valeurs expérimentales sont exposées dans l'ouvrage : D.W.VAN KREVELEN, « Properties of polymers. Their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions », Third edition, Elsevier, 1990, p.189-225.

Des procédés d'obtention du copolymère greffé de l'invention sont décrits dans la demande de brevet WO 97/28200.

Avantageusement la masse moléculaire de la (des) séquence(s) d'ancrage, de la (des) séquence(s) à caractère hydrophobe et de la (des) séquence(s) à caractère hydrophile du copolymère greffé est inférieure ou égale à 10000.

Avantageusement, la ou les séquence(s) d'ancrage du copolymère greffé comprend des groupements azotés basiques introduits à partir d'un ou plusieurs composé(s) choisis parmi :

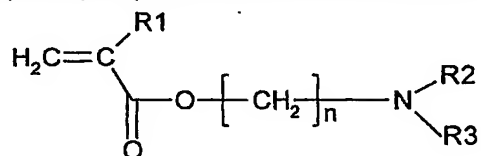
a) - les vinylpyridines, telles que 2-vinylpyridine, 3-vinylpyridine, 4-vinylpyridine ou 2-méthyl-5-vinylpyridine,

- la vinylimidazole, la 2-méthyl-N-vinylimidazole, la vinylcarbazole, la N-vinylpyrrolidone, la 3-méthyl-N-vinylpyrazole, la 4-méthyl-5-vinylthiazole, la N-vinylcaprolactame, le méthacrylate d'éthylimidazolidone,

- les (méth)acrylamides telles que (méth)acrylamide, N-méthylacrylamide, N-isopropylacrylamide et N, N-diméthylacrylamide,

- la N-méthylol(méth)acrylamide, la N,N-diméthylol(méth)acrylamide, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique, la diacétone acrylamide, la méthyl-2-acrylamido-2-méthoxyacétate, la N-tris(hydroxyméthyl) méthylacrylamide,

- les aminoalkyl(méth)acrylates de formule suivante



5

où R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical (C₁- C₄) alkyle; R₂ et R₃ identiques ou différents représentent chacun un radical (C₁- C₆) alkyle, n = 0 à 6,

lesdits groupements azotés étant dans ce premier cas introduits par copolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturés cités ci-dessus, et

b) — la N-N-diéthyl-1,4-butanediamine, la 1-(2-aminoéthyl)-pipérazine, la 2-(1-pyrrolidyl)-éthylamine, la 4-amino-2-méthoxy-pyrimidine, le 2-diméthylamino-éthanol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-pipérazine, la 4-(2-hydroxyéthyl)-morpholine, la 2-mercaptopyrimidine, la 2-mercaptobenzimidazole, la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine, la 4-(2-aminoéthyl)-pyridine, la N,N-diallyl-mélatamine, le 3-amino-1,2,4-triazole, le 1-(3-aminopropyl)-imidazole, la 4-(2-hydroxyéthyl)-pyridine, le 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazole, le 3-mercapto-1,2,4-triazole,

lesdits groupements azotés étant dans ce second cas fixés sur un copolymère, linéaire ou greffé, en mettant à profit des fonctions réactives introduites le long de la chaîne préformée.

Avantageusement, la ou les séquence(s) à caractère hydrophobe du copolymère greffé sont constituée(s) à partir d'unités monomères choisies parmi :

- les esters d'acide (méth)acrylique tels que (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle, (méth)acrylate de propyle, (méth)acrylate de butyle, (méth)acrylate d'hexyle, (méth)acrylate de cyclohexyle, (méth)acrylate d'éthylhexyle, (méth)acrylate d'octyle, (méth)acrylate de nonyle, (méth)acrylate d'isodécyle, (méth)acrylate de lauryle, (méth)acrylate de stéaryle, (méth)acrylate de pentadécyle, (méth)acrylate de cétyle, (méth)acrylate de béhényle, (méth)acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle,

- les esters vinyliques tels que acétate de vinyle, propionate de vinyle, butyrate de vinyle, sorbate de vinyle, hexanoate de vinyle, éthylhexanoate de vinyle, laurate de vinyle, stéarate de vinyle,

- le styrène et les alkylstyrènes tels que α-méthylstyrène, vinyltoluène, tertibutylstyrène,

- les diènes tels que butadiène, isoprène, pouvant être hydrogénés après polymérisation,

- les alkylènes tels que éthylène, propylène,
 - les siloxanes tels que diméthylsiloxane, diphenylsiloxane, méthylphénylsiloxane,
 - les composés fluorés tels que (méth)acrylate de trifluoroéthyle, (méth)acrylate de
 pentafluoropopyle, (méth)acrylate d'heptafluorobutyle, (méth)acrylate d'octafluoropentyle,
 5 (méth)acrylate de pentadécafluorooctyle, (méth)acrylate d'eicosafluoroundécyle, fluorure
 de vinyle, tétrafluoroéthylène,

ou de produits de polycondensation, polyesters ou polyamides.

Avantageusement, la ou les séquence(s) à caractère hydrophile du copolymère
 greffé sont constitué(s) à partir d'unités monomère choisies parmi :

- 10 - l'oxyde d'éthylène
 - les acides (méth)acryliques, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique,
 - les dérivés d'acrylamide tels que la (méth)acrylamide, la N-méthylacrylamide, la
 N-isopropylacrylamide,
 - l'éthylèneimine,
 15 - l'alcool vinylique,
 - la vinylpyrrolidone, la vinylméthylloxazolidone,
 - le vinylsulfonate,
 - le méthallylsulfonate de sodium
 - le méthacrylate de glycérol.

20 De préférence, le copolymère greffé comprend :

- une chaîne principale d'ancrage sur les particules solides comportant des
 groupements de (méth)acrylate de dialkylaminoéthyle, N,N-diméthallylacrylamide,
 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, seuls ou en mélange,
 - un ou plusieurs greffons hydrophiles poly(oxyde d'éthylène), et
 25 - un ou plusieurs greffons hydrophobes à base de (méth)acrylates d'alkyle, d'esters
 vinyliques seuls ou copolymérisés avec des dérivés styréniques ou
 alkylstyréniques, des monomères fluorés tels que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
 ou du méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyl.

Dans le cas d'un fil multifilamentaire, le traitement permet d'améliorer la cohésion
 30 des filaments entre eux.

Les fils, fibre, filaments de l'invention peuvent être d'origine naturelle, artificielle
 et/ou synthétique. Ils peuvent également être de plusieurs origines : à titre d'exemple on
 peut citer un filé de fibres de polyamide et de coton.

Les fils, fibres, filaments de l'invention sont avantageusement à base de polymère
 35 thermoplastique. A titre d'exemple on peut citer comme (co) polymère thermoplastique
 convenable dans le cadre de l'invention : les polyoléfines, les polyesters, les polyoxydes

d'alkylène, les polyoxyalkylènes, les polyhalogénoalkylènes, les poly(alkylène-phtalate ou téréphtalate), les poly(phény ou phénylène), poly(oxyde ou sulfure de phénylène), les acétates de polyvinyle, les alcools polyvinyliques, les halogénures de polyvinyle, les halogénures de polyvinylidène, les polyvinyliques nitriles, les polyamides, les polyimides, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polymères d'acide acrylique ou méthacrylique, les polyacrylates ou méthacrylates, les polymères naturels que sont la cellulose et ses dérivés, les polymères synthétiques tels que les élastomères synthétiques, ou les copolymères thermoplastiques comprenant au moins un monomère identique à l'un quelconque des monomères inclus dans les polymères sus-mentionnés, ainsi que les mélanges et/ou les alliages de tous ces (co)polymères.

Comme autres polymères thermoplastiques préférés de l'invention, on peut citer les polyamides semicristallins ou amorphes, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides linéaires obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame, d'un aminoacide ou les polyamides linéaires obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères.

Plus précisément, ces copolyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphtalamides obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL, les copolyamides obtenus à partir d'acide adipique, d'hexaméthylène diamine et de caprolactame.

Avantageusement, le polymère thermoplastique est un polyester, tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le polypropylène téréphtalate (PPT), le polybutylène téréphtalate (PBT), leurs copolymères et mélanges.

De manière plus préférée encore, le polymère thermoplastique est sélectionné dans le groupe de (co)polyamides comprenant : le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 4, le polyamide 11, le polyamide 12, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, leurs copolymères et mélanges.

Les fils, fibres et filaments de l'invention peuvent être à base d'un mélange de polymères thermoplastique ou de copolymères thermoplastiques.

Les fils, fibres, filaments de l'invention peuvent comprendre des additifs tels que des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des matifiants tels que le dioxyde de titane, des agents bioactifs etc.

Le copolymère représente avantageusement entre 0.1 et 5% en poids par rapport au poids du fil, de préférence entre 0.2 et 2%.

Le titre global des fils de l'invention peut être choisi dans toute la gamme des titres de fils habituels, par exemple entre 10 dtex et 1100 dtex. Dans le domaine des sacs gonflables de sécurité, le titre global est avantageusement compris entre 200 et 950 dtex.

5 Le titre au brin des fils de l'invention peut être choisi dans toute la gamme des titres de fils habituels. Le titre au brin est généralement supérieur ou égal à 0.3 dtex. Il est habituellement inférieur à l'équivalent en dtex d'un diamètre de 800 microns dans le cas de monofilaments de gros diamètre. Dans le domaine des sacs gonflables de sécurité, les fils sont généralement multifilamentaires et le titre au brin est avantageusement compris entre 1.5 et 7 dtex.

10 L'invention concerne également un procédé de préparation des fils, fibres, filaments comprenant les étapes suivantes :

- 1) filer le matériau constitutif du fil
- 2) éventuellement étirer le fil
- 3) éventuellement texturer le fil
- 15 4) traiter le fil à l'aide d'un liquide comprenant le copolymère greffé tel que décrit ci-dessus

L'étape 1) de filage est réalisée selon toute méthode connue de l'homme du métier.

Lorsque le matériau du fil est un polymère thermoplastique, l'étape 1) est avantageusement une étape de filage à l'état fondu du polymère.

20 Les fils, fibres, filaments de l'invention peuvent subir un étirage. Ainsi le fil peut être étiré le long du chemin de filage selon tout procédé connu, au taux désiré selon l'orientation et les caractéristiques mécaniques que l'on souhaite lui conférer. Il peut aussi être simplement préorienté ou orienté au filage selon la vitesse finale de renvidage. Il peut être obtenu directement ou repris sur des rouleaux pour réguler la tension de renvidage, si cela s'avère utile ou nécessaire. L'étape 2) peut être réalisée de manière

25 intégrée au filage ou non.

La vitesse de renvidage est généralement comprise entre 400 et 8000 m/min, avantageusement comprise entre 600 et 5000 m/min, de préférence comprise entre 700 et 3500 m/min.

30 L'étape 3) de texturation peut être réalisée selon toute méthode connue de l'homme du métier.

L'étape 4) de traitement peut être réalisée avant ou après l'éventuelle étape d'étirage. L'étape 4) de traitement peut également être réalisée avant ou après l'éventuelle étape 3) de texturation. Le copolymère du traitement de l'étape 4) est

35 généralement mis en œuvre sous la forme d'une solution, d'une émulsion ou d'une dispersion dans un liquide.

Le copolymère peut par exemple être mis en œuvre sous la forme d'une solution aqueuse.

Le copolymère peut également être intégré dans des compositions classiques d'ensimages.

5 Les ensimages convenables pour l'invention sont tous les ensimages classiquement utilisés dans le domaine du filage de polymères, en particulier du filage de polyamide ou de polyesters. Les compositions d'ensimages sont habituellement des huiles ou des émulsions aqueuses.

10 Le liquide du procédé de l'invention peut également comprendre d'autres composés que le copolymère greffé et éventuellement un ensimage, tels que des agents tensioactifs, antistatiques qui sont usuellement employés dans les compositions d'ensimage.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le copolymère représente entre 5 et 35% en poids par rapport au poids du liquide, de préférence entre 10 et 20%.

15 Le traitement de l'étape 4) peut être réalisé selon les techniques habituelles telles que le dépôt par rouleaux ou à l'aide de godelles. Parmi les techniques habituelles, on pourra citer, à titre d'exemples et de manière non limitative, la technique de traitement de la fibre brute au rouleau, par spray ou vaporisation, par trempage, la technique du foulardage, ainsi que toute méthode utilisée dans l'industrie textile de traitement de fibres.
20 synthétiques. Ce traitement peut être effectué à différentes étapes de la manufacture des fils. Il s'agit entre autres de toutes les étapes où sont classiquement ajoutés des ensimages. On peut ainsi appliquer l'additif en bas de métier de filage avant renvidage. On peut aussi, dans le cas des procédés dit "fibres" appliquer l'additif avant, pendant ou après les étapes d'étirage, de frilage ou de séchage, etc....

25 Dans certains cas, il pourra en outre être avantageux de faire subir au fil un premier traitement préalable (prétraitement) selon des méthodes connues de l'homme du métier, afin de favoriser l'adhérence du copolymère greffé au fil. En outre, il pourra également être envisagé de faire subir au fil, avant ou après le traitement de l'étape 4), d'autres traitements chimiques ou physiques tels que par exemple irradiation, teinture et autres.

30 L'invention concerne également un tissu comprenant au moins en partie des fils, fibres ou filaments tels que décrits ci-dessus, ainsi qu'un procédé d'obtention de ce tissu. Les fils utilisés pour la réalisation du tissu peuvent être de même nature ou de nature différente, par exemple on peut mettre en œuvre des fils de chaîne en polyamide et des fils de trame en coton.

35 Les fils de l'invention peuvent être utilisés par exemple comme fils de chaîne sur les métiers à tisser industriels. Ils permettent notamment de réaliser un tissu sans étape d'encollage.

Les fils de l'invention, lorsqu'ils sont utilisés comme fils de chaîne peuvent être mis en œuvre facilement soit en ourdissage direct soit en ourdissage sectionnel sans nécessiter d'encollage et peuvent être tissés sur tous les types de métier à tisser, en particulier sur les métiers à grande vitesse utilisés industriellement.

5 Dans certains cas, par exemple lorsque le fil est destiné à être tissé sur des métiers occasionnant aux fils de chaîne des contraintes élevées, il peut être préférable d'effectuer le cirage des fils avec tout produit habituellement utilisé avant la réalisation du tissage.

Avantageusement, les tissus comprenant les fils de l'invention sont obtenus à l'aide d'un métier à tisser à sec, tel qu'un métier à jet d'air, un métier à lance(s) ou un métier à
10 projectile(s).

Les fils, fibres, filaments et tissus de l'invention sont particulièrement utiles dans le domaine des sacs gonflables de sécurité. Les fils peuvent être utilisés pour la réalisation de tissus pour sacs gonflables de sécurité. Ces tissus sont réalisés sans étape d'encollage, ce qui simplifie -au moins au niveau du tissage- la méthode d'obtention de
15 tels articles, et diminue son coût.

La présence du copolymère greffé à la surface des fils, fibres et filaments n'a pas d'influence sur les traitements ultérieurs que le tissu peut subir, notamment lorsque le tissu est utilisé dans le domaine des sacs gonflables de sécurité. A titre d'exemple de tels
traitements ultérieurs, on peut citer la thermofixation, l'enduction par un élastomère etc.

20 D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

La figure 1 représente de manière simplifiée la méthode d'abrasion du fil en vue de la détermination de son indice de cohésion après abrasion.

25 Test de détermination d'indice de cohésion du fil, avant et après abrasion

Une bobine de fil à tester est conditionnée au moins 48h à 23° et à une hygrométrie de 63%.

L'indice de cohésion conféré aux filaments individuels du fil est évalué selon la méthode suivante : le fil est coupé par une lame sur un appareil « Shirley ». Les
30 vibrations émises par la lame au fur et à mesure de la coupe des filaments individuels sont enregistrées et comptées. L'indice de cohésion est défini par la relation :

$$\text{indice de cohésion}(\%) = 100 \cdot \frac{\text{nombre de filaments} - \text{nombre de vibrations}}{\text{nombre de filaments} - 1}$$

De ce fait, l'indice de cohésion est de 0% si tous les filaments sont comptés individuellement, et de 1 si tous les filaments sont coupés comme un objet unique.



L'indice de cohésion est déterminé avant et après abrasion du fil sur un usomètre. La méthode d'abrasion à l'aide d'un usomètre est représentée schématiquement à la figure 1: 15 fils sont placés en parallèle, et pré-tendus à l'aide de masselottes. Ces fils sont ensuite pincés entre deux mors (1), de part et d'autre de la zone d'abrasion, puis coupés au-delà des mors. Les plots d'abrasion (2) sont alors poussés contre les fils jusqu'à une butée. La tension entre les 2 mors est contrôlée par une cellule de force (3) et ajustée à 3cN/tex. Le test est ensuite lancé : l'ensemble des mors oscille de manière à faire frotter les fils contre les plots d'abrasion, durant 50 cycles. Cet appareil reproduit de manière simplifiée les principales contraintes subies par les fils de chaîne sur un métier à tisser : tension et frottement fil/métal.

EXEMPLES

Exemple 1

Un fil A polyamide 66 commercialisé par la société Rhodia Industrial Yarns AG sous la référence T644 (470f68 : 470 filaments de titre au brin de 68 dtex) est dévidé et passé entre deux rouleaux dans un bain contenant un traitement tel que décrit dans le tableau 1 ci-dessous, avant d'être renvidé à 450m/min.

La facilité de dévidage de la bobine est évalué qualitativement, l'indice de cohésion du fil avant et après est déterminé selon la méthode décrite ci-dessus.

Tableau 1

Exemple	Traitement	Facilité de dévidage de la bobine	Indice de cohésion	Indice de cohésion après 50 cycles d'abrasion
Comparatif A	Aucun	Facile	5 %	2 %
1	Bain comprenant 10% en poids de Copojef, copolymère greffé commercialisé par la société Rhodia PPMC, dans de l'eau	Facile	22 %	12 %

Le fil traité par le copolymère greffé est facilement manipulable, et présente de très bonnes propriétés de cohésion, aussi bien avant qu'après abrasion, par rapport à un fil non traité.

Exemple 2

Le fil A non traité selon l'exemple comparatif précédent, est ourdi à l'aide d'un ourdisseur sectionnel de manière à confectionner une chaîne A de 70m de long, 1,60m de large, de densité 15 fils/cm.

- 5 De même, le fil selon l'exemple 1 traité par le copolymère greffé est ourdi de la même manière, de manière à former une chaîne 2

Les deux chaînes sont tissées sur un métier jet d'air à 500 coups/min, avec en trame le fil A.

- 10 Le tissu réalisé à partir de la chaîne A présente de nombreux fils éclatés en chaîne et trame, de nombreux brins cassés en chaîne -ce qui oblige à réduire la tension de la chaîne-, une ouverture des fils de chaîne sur les buses de relance de la trame, conduisant à de nombreux défauts d'aspects. De plus, après l'obtention de 20m de tissu, les fils de chaîne placés à l'extrémité du peigne (2 fils par dent à cet endroit) se croisent, bloquant complètement la marche du métier.

- 15 En revanche, le tissu réalisé à partir de la chaîne 2 présente une diminution significative de l'éraillage, en particulier sur les bords ; les croisements de fils sur la chaîne ne conduisent plus à des défauts d'aspect, et la présence de quelques brins cassés n'occasionne toutefois pas de défaut d'aspect sur le tissu. La marche est bien meilleure et 70m de tissus sont obtenus avec peu d'arrêts.

- 20 Le tissage à l'aide de la chaîne 2 a pu être mis en œuvre sans problème, et sans la nécessité d'une étape d'encollage, ce qui représente un avantage important.

REVENDEICATIONS

1. Fils, fibres ou filaments tissable sans encollage, caractérisés en ce qu'un copolymère greffé est présent sur au moins une partie de la surface des fils, fibres ou filaments, le
 5 copolymère greffé comprenant au moins trois séquences de nature chimique distincte, parmi lesquelles une ou plusieurs séquence(s) d'ancrage sur les solides, une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe et une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophile, constitué de :
 - a) 1 à 80 % massique, de préférence 5 à 40 % massique, d'une ou plusieurs
 10 séquence(s) d'ancrage sur solides, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, comportant des groupements azotés basiques de type : hétérocycliques, $-NH_2$, $-NH-$, $-NHR$, ou $-NR_2$, $-CONH_2$, $-CONHR$, $-CONR_2$ (où R est un radical (C_1 - C_6) alkyle, optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH, $-COO-$, $-CO-$, $-O-$, $-SO_3H$), pouvant comporter des groupements $-COO-$, la teneur
 15 massique en monomères azotés basiques dans la chaîne d'ancrage étant au minimum de 5 %, et de préférence de 30 %, et
 - b) au moins 10 % massique, de préférence 25 à 80 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractère hydrophobe, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée,
 20 linéaire ou ramifiée, cycloalkyle ou aromatique, pouvant comporter des groupements $-COO-$, $-S-$, $-F$, $-Si(OR')_n(R'')_{2-n}$ (où R' et R'' représentent des radicaux alkyles ou aryles, semblables ou différents, en C_1 - C_{10} , et $n = 0$ à 2), formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est inférieur ou égal à $21,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de préférence inférieur à $19 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$
 - c) au moins 10 % massique, de préférence 15 à 70 % massique, d'une ou plusieurs séquence(s) à caractères hydrophile, constituée(s) par une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée comportant des groupements $-O-$, $-OH$, $-NCO$, $-COO-$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-CONHR'''$ (où R''' est un radical (C_1 - C_3) alkyle), $-NH-$, $-S-$, $-SO_3H$, formée(s) d'unités monomère dont le paramètre de solubilité est supérieur à $22 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$, de
 25 préférence supérieur à $22,5 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$
2. Fils, fibres, filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la masse
 30 moléculaire de la (des) séquence(s) d'ancrage, de la (des) séquence(s) à caractère hydrophobe et de la (des) séquence(s) à caractère hydrophile du copolymère greffé est inférieure ou égale à 10000

3. Fils, fibres, filaments selon la revendication 1 ou 2, caractérisés en ce que la ou les séquence(s) d'ancrage du copolymère greffé comprend des groupements azotés basiques introduits à partir d'un ou plusieurs composé(s) choisis parmi :

a) - les vinylpyridines, telles que 2-vinylpyridine, 3-vinylpyridine, 4-vinylpyridine ou

5 2-méthyl-5-vinylpyridine,

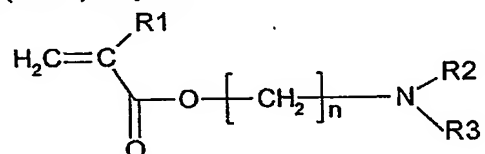
- la vinylimidazole, la 2-méthyl-N-vinylimidazole, la vinylcarbazole, la N-vinylpyrrolidone, la 3-méthyl-N-vinylpyrazole, la 4-méthyl-5-vinylthiazole, la N-vinylcaprolactame, le méthacrylate d'éthylimidazolidone,

10 - les (méth)acrylamides telles que (méth)acrylamide, N-méthylacrylamide, N-isopropylacrylamide et N, N-diméthylacrylamide,

- la N-méthylol(méth)acrylamide, la N,N-diméthylol(méth)acrylamide, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique, la diacétone acrylamide, la méthyl-2-acrylamido-2-méthoxyacétate, la N-tris(hydroxyméthyl) méthylacrylamide,

- les aminoalkyl(méth)acrylates de formule suivante

15



20 où R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical (C₁- C₄) alkyle; R₂ et R₃ identiques ou différents représentent chacun un radical (C₁- C₆) alkyle, n = 0 à 6,

lesdits groupements azotés étant dans ce premier cas introduits par copolymérisation radicalaire d'un ou plusieurs monomère(s) éthylénique(s) insaturés cités ci-dessus, et

25

b) - la N-N-diéthyl-1,4-butanediamine, la 1-(2-aminoéthyl)-pipérazine, la 2-(1-pyrrolidyl)-éthylamine, la 4-amino-2-méthoxy-pyrimidine, le 2-diméthylamino-éthanol, la 1-(2-hydroxyéthyl)-pipérazine, la 4-(2-hydroxyéthyl)-morpholine, la 2-mercaptopyrimidine, la 2-mercaptobenzimidazole, la N,N-diméthyl-1,3-propanediamine, la 4-(2-aminoéthyl)-pyridine, la N,N-diallyl-mélatamine, le 3-amino-1,2,4-triazole, le 1-(3-aminopropyl)-imidazole, la 4-(2-hydroxyéthyl)-pyridine, le 1-(2-hydroxyéthyl)-imidazole, le 3-mercapto-1,2,4-triazole,

30

lesdits groupements azotés étant dans ce second cas fixés sur un copolymère, 35 linéaire ou greffé, en mettant à profit des fonctions réactives introduites le long de la chaîne préformée.

4. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que la ou les séquence(s) à caractère hydrophobe du copolymère greffé sont constituée(s) à partir d'unités monomères choisies parmi :
- 5 - les esters d'acide (méth)acrylique tels que (méth)acrylate de méthyle, (méth)acrylate d'éthyle, (méth)acrylate de propyle, (méth)acrylate de butyle, (méth)acrylate d'hexyle, (méth)acrylate de cyclohexyle, (méth)acrylate d'éthylhexyle, (méth)acrylate d'octyle, (méth)acrylate de nonyle, (méth)acrylate d'isodécyle, (méth)acrylate de lauryle, (méth)acrylate de stéaryle, (méth)acrylate de pentadécyle,
- 10 (méth)acrylate de cétyle, (méth)acrylate de béhényle, (méth)acrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle,
- les esters vinyliques tels que acétate de vinyle, propionate de vinyle, butyrate de vinyle, sorbate de vinyle, hexanoate de vinyle, éthylhexanoate de vinyle, laurate de vinyle, stéarate de vinyle,
- 15 - le styrène et les alkylstyrènes tels que α -méthylstyrène, vinyltoluène, tertibutylstyrène,
- les diènes tels que butadiène, isoprène, pouvant être hydrogénés après polymérisation,
- les alkylènes tels que éthylène, propylène,
- 20 - les siloxanes tels que diméthylsiloxane, diphenylsiloxane, méthylphénylsiloxane,
- les composés fluorés tels que (méth)acrylate de trifluoroéthyle, (méth)acrylate de pentafluoropropyle, (méth)acrylate d'heptafluorobutyle, (méth)acrylate d'octafluoropentyle, (méth)acrylate de pentadécafluorooctyle, (méth)acrylate d'eicosafluoroundécyle, fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène,
- 25 ou de produits de polycondensation, polyesters ou polyamides.
5. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que la ou les séquence(s) à caractère hydrophile du copolymère greffé sont
- 30 constitué(s) à partir d'unités monomère choisies parmi :
- l'oxyde d'éthylène
- les acides (méth)acryliques, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique,
- les dérivés d'acrylamide tels que la (méth)acrylamide, la N-méthylacrylamide, la N-isopropylacrylamide,
- 35 - l'éthylèneimine,
- l'alcool vinylique,

- la vinylpyrrolidone, la vinylméthylloxazolidone,
- le vinylsulfonate,
- le méthallylsulfonate de sodium
- le méthacrylate de glycérol.

5

6. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le copolymère greffé comprend :

- une chaîne principale d'ancrage sur les particules solides comportant des groupements de (méth)acrylate de dialkylaminoéthyle, N,N-diméthylacrylamide,
- 10 2-vinylpyridine, 4-vinylpyridine, seuls ou en mélange,
- un ou plusieurs greffons hydrophiles poly(oxyde d'éthylène), et
- un ou plusieurs greffons hydrophobes à base de (méth)acrylates d'alkyle, d'esters vinyliques seuls ou copolymérisés avec des dérivés styréniques ou alkylstyréniques, des monomères fluorés tels que le méthacrylate de trifluoroéthyle,
- 15 ou du méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyl.

7. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce qu'il sont à base de polymère thermoplastique

20 8. Fils, fibres, filaments selon la revendication 7, caractérisés en ce qu'il sont à base de polyester ou de polyamide

9. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le copolymère greffé représente entre 0.1 et 5% en poids par rapport au poids du fil

25

10. Fils, fibres, filaments selon la revendication 9, caractérisés en ce que le copolymère greffé représente entre 0.2 et 2% en poids par rapport au poids du fil

30 11. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le titre global du fil est compris entre 200 et 950 dtex

12. Fils, fibres, filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que le titre au brin du fil est compris entre 1.5 et 7 dtex

35



13. Procédé de préparation des fils, fibres, filaments selon l'une des revendications 1 à 12, comprenant les étapes suivantes :
- 1) filer le matériau constitutif du fil
 - 2) éventuellement étirer le fil
 - 5 3) éventuellement texturer le fil
 - 4) traiter le fil à l'aide d'un liquide comprenant le copolymère greffé défini selon l'une des revendications 1 à 12
- 10 14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le matériau est un polymère thermoplastique et en ce que l'étape 1) est un filage à l'état fondu du polymère
- 15 15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que l'étape 4) est réalisée après les étape 2) et 3)
- 16 16. Procédé selon la revendication 13 ou 14, caractérisé en ce que l'étape 4) est réalisée avant les étape 2) et 3)
- 20 17. Procédé selon l'une des revendications 13 à 16, caractérisé en ce que le liquide est une composition d'ensimage.
18. Procédé selon l'une des revendications 13 à 17, caractérisé en ce que le copolymère greffé représente entre 5 et 35% en poids par rapport au poids du liquide, de préférence entre 10 et 20%
- 25 19. Tissu, caractérisé en ce qu'il comprend au moins en partie des fils, fibres ou filaments selon l'une des revendications 1 à 12 ou des fils, fibres ou filaments obtenus par le procédé selon l'une des revendications 13 à 18
- 30 20. Procédé de préparation d'un tissu chaîne et trame selon la revendication 19 comprenant le tissage réalisé sur un métier à tisser, au moins une partie des fils de chaîne étant des fils selon l'une des revendications 1 à 12 ou des fils, fibres ou filaments obtenus par le procédé selon l'une des revendications 13 à 18
- 35 21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il ne comprend pas d'étape d'encollage

22. Procédé selon la revendication 20 ou 21, caractérisé en ce que le métier à tisser est un métier à tisser à sec, tel qu'un métier à jet d'air, un métier à lance(s) ou un métier à projectile(s)
- 5 23. Utilisation des fils, fibres, filaments selon l'une des revendications 1 à 12 ou ou des fils, fibres ou filaments obtenus par le procédé selon l'une des revendications 13 à 18 pour réaliser des tissus pour sacs gonflables de sécurité
- 10 24. Utilisation de tissus selon l'une des revendications 1 à 12 ou des fils, fibres ou filaments obtenus par le procédé selon l'une des revendications 13 à 18 dans la fabrication de sacs gonflables de sécurité

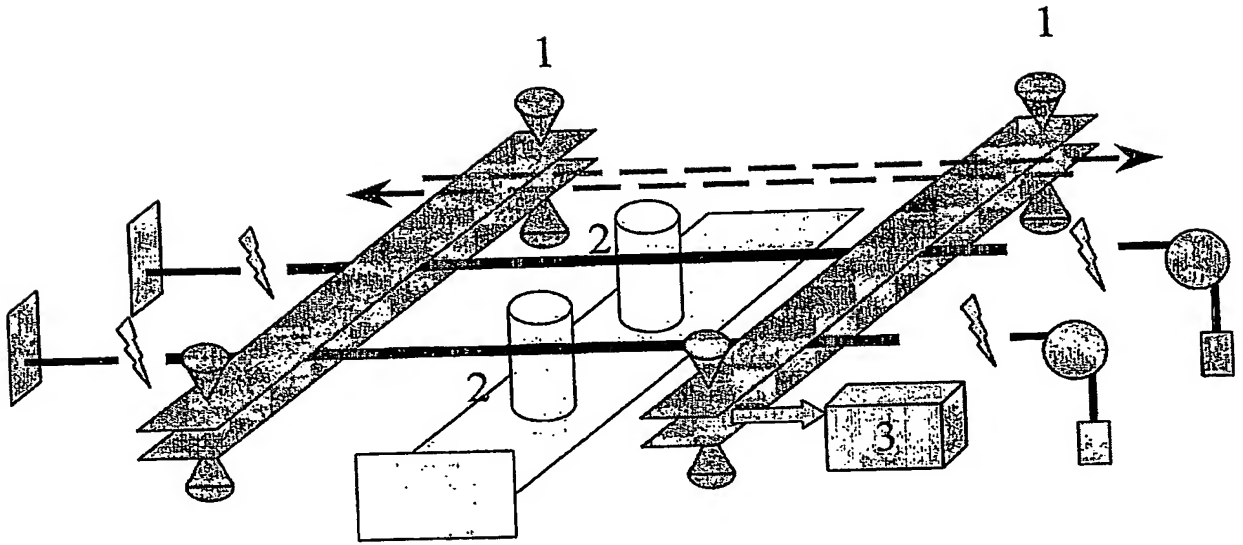


Figure 1

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.